

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-069301

(43)Date of publication of application : 08.03.1990

(51)Int.Cl.

C01B 3/16

C01B 3/38

(21)Application number : 01-191233

(71)Applicant : IMPERIAL CHEM IND PLC <ICI>

(22)Date of filing : 24.07.1989

(72)Inventor : LYWOOD WARWICK J
TWIGG MARTYN V

(30)Priority

Priority number : 88 8817480

Priority date : 22.07.1988

Priority country : GB

(54) HYDROGEN

(57)Abstract:

PURPOSE: To avoid the formation of hydrocarbons and to improve heat recovery at the time of producing an H₂-contg. gas stream from a carbonaceous feed material by subjecting an H₂-contg. gas of specified composition to an extremely high temp. shift reaction by the use of an iron-free catalyst at a specified temp.

CONSTITUTION: An H₂-contg. gas stream contg. H₂, CO and steam and having ≥ 0.5 steam/CO molar ratio is formed at $\geq 700^\circ\text{C}$, cooled and passed over an iron-free catalyst for shift reaction. At this time, the steam/dry gas molar ratio is decreased to ≥ 0.5 , and the temp. is lowered to $550\text{--}650^\circ\text{C}$. Besides, the shift gas stream thus formed is cooled to $\geq 500^\circ\text{C}$, and a high-temp. shift reaction can be conducted. The catalyst capable of being used in the extremely high temp. shift reaction contains a metal such as platinum, Pd or their mixture on a refractory support of alumina, calcium aluminate cement, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

訂正有り

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-69301

⑮ Int.Cl.⁷ 識別記号 片内整理番号 ⑯ 公開 平成2年(1990)3月8日

C 01 B 3/16 3/38

8518-4G 8518-4G

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全12頁)

⑭ 発明の名称 水素

優先権主張 ⑮ 1988年7月22日 ⑯ イギリス(GB) ⑰ 8817480.0

⑱ 発明者 ウオリック・ジョン・イギリス国テイエス23・1エルビー, クリーヴランド, リーヴン

⑲ 発明者 マーティン・ヴァンセ イギリス国テイエス23・1エルビー, クリーヴランド, リンガン, ピーオー・ボックス 1

⑲ 出願人 インペリアル・ケミカル・インダストリー イギリス国ロンドン市エスダリユー1ビー・3ジエイエ

⑲ 代理人 ス・ピエルシー (なし) 外4名

1. (発明の名称) 水素

2. (特許請求の範囲)

1. 水素含有ガス流の製造方法であり、水素、一酸化炭素およびメタンを含有し、少くとも0.5のメタン対一酸化炭素モル比をもつ水素含有ガス流を約700℃をこえる温度で形成し、このガス流を冷却し、次にそれをシフト反応用触媒上に通すことから成り、

a) 上記ガス流が0.5より低いメタン対一酸化炭素モル比をもち、

b) 上記ガス流を550-650℃内の温度へ冷却し、そのような温度においてシフト反応を触媒するのにより無酸素分触媒上に通す、

ことを特徴とする、製造方法。

2. 無酸素分触媒へ供給されるガス流が1.6をこえる一酸化炭素対二酸化炭素モル比をもつ、請求項1記載の方法。

3. 無酸素分触媒へ供給されるガス流の組成は、

6. ガスを5000から20000h⁻¹の範囲

請求項1から3のいずれかに記載の方法。

触媒交換において行なわれる低圧シフトにかける、

ての範囲にある出口温度において冷却剤との

を冷却し、次いで、圧力下で200-280

5. ガスを無酸素分触媒床中に通したのち、ガス

法。

導らす、請求項1から3のいずれかに記載の方

-500℃の範囲の出口温度においてガスを

化鉄含有触媒を用いる高温シフト反応へ350

を500℃より低い温度へ冷却し、そして、触

4. ガスを無酸素分触媒床中に通したのち、ガス

項2に記載の方法。

対バーンで)を表わす)、請求項/または請求

水素、二酸化炭素、およびメタンの分圧(絶

および[H₂O]はそれぞれガス中の一酸化炭素、

によって与えられ、[CO], [H₂], [CO₂],

$Z = [CO]^2 \cdot [H_2] / ([CO_2] \cdot [H_2O])$

(ここにZは式

Zが4バーン(絶対)をこえるものである、

改質ガスを平衡とならしめそれによつて第二改質ガスを形成させ、

c) 該第二改質ガスを550から650℃の範囲内の温度へ、熱が第二改質ガスから管壁を通して一次リホーミソフを受けけるガスへ移されるようにチューブを取巻いている不活性充填物の中に通すことによつて、冷却し、

d) 上記の冷却された改質ガスをチューブの周りに配置された無鉄分触媒床の中に通し、

それによつてシフト反応中に発生される熱を管壁を通してチューブ中で一次リホーミソフを受けけるガスを加熱する、

各工程から成る、請求項1から6のいずれかに記載の方法。

8. 700℃をこえる温度においてガスを製造する改質方法が現状帯域中で行なわれ、その中で、スチーマーリホーミソフ触媒が配置され、各現状帯域が取入端と取出口とをもち、かつ、その触媒が上記現状帯域の取出口において閉鎖されている外側チューブと内部が上記現状帯域と

床の中に通し、それによつてシフト反応中に発生する熱が内部チューブ壁を通して移されかつ内部チューブ壁を通して、一次リホーミソフ反応を受ける現状帯域中のガスへ移されつつある顕熱を増加する、

各工程から成る、方法。

9. 一酸化炭素とスチーマとを含み少くとも0.5のスチーマ対一酸化炭素モル比をもつ混合物をシフト触媒上に550から650℃の範囲にある取入口温度において通すシフト方法であつて、

該ガスを0.5より低いスチーマ対乾燥ガスモル比をもち、上記触媒が耐火性物質上で支持されたパツシウムまたは白金から成ることを特徴とする、シフト方法。

10. 一酸化炭素とスチーマとを含みかつ少くとも1.5のスチーマ対一酸化炭素モル比をもつガスを550から650℃の範囲内の温度においてシフト触媒上に通すシフト方法であり、触媒が鉄分を含まず、かつ、少くとも一つの

にある空間速度で無鉄触媒へ供給する、請求項1から5のいずれかに記載の方法。

7. 700℃をこえる温度においてガスを製造するリホーミソフ工程を、一次スチーマリホーミソフ触媒を含むチューブが配置されている

圧力反応槽から成る自熱的リホーミソフの中で実施し、該チューブが取入端と取出口とをもち、

該取出口が反応槽のシエン空間と連通しており、

原料およびスチーマの混合物を上記チューブの取入端へ供給し、該チューブ中で上記供給原料の一次スチーマリホーミソフを行なわせ、

そして、一次改質ガスを上記チューブの取出口から上記シエン空間へ排出させ、

b) 上記チューブの上記取出口に隣接する上記シエン空間の中へ酸素含有ガスを導入することによつて一次改質ガスを部分燃焼させ、部分燃焼一次改質ガスをチューブの外側表面の周りに配置された第二スチーマリホーミソフ触媒床の中へ供給して、上記部分燃焼一次

外側チューブの閉じられた取出口において連通している内側チューブとの間で形成されており、上記の現状帯域が外側チューブの外側表面を通して流れる熱ガスを流によつて加熱される、請求項1から6のいずれかに記載の方法であつて、

a) 炭化水素または炭化水素誘導体、供給原料およびスチーマの混合物を上記現状帯域の

各々の取入端へ供給し、該供給原料の一次スチーマリホーミソフを上記現状帯域中で行なわせ、そして、一次改質ガスを各現状帯域の取出口からその現状帯域と隣接する内部チューブの内側の中へ排出し、

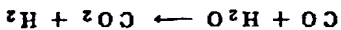
b) 上記改質ガスを、それが内部チューブの内側を通するにつれて、一次改質ガスから各内部チューブ壁を通してその内部チューブ

と隣接する現状帯域中で一次リホーミソフを受けけるガスへ移すことによつて、550℃から650℃の範囲内の温度へ冷却し、

c) 上記の冷却された改質ガスを上記内部チューブの各々の内側に配置された無鉄分触媒

ガス流中の水素含量を増すためには、ガスを適当な触媒床に通すことにより、ガスをシフト

反応



に付することがよく知られている。

前向きシフト反応平衡は低圧が好都合である。

しかし、反応は強熱的であるので、触媒床中にあ
る間にガスを冷却するような段階が取られないか
きり、実質量の二酸化炭素を装填原料が含まれる
におこる温度上昇は、低い取出口温度が達成され
すとして、または低い取出口温度において有効で
ある触媒が急速に劣化するというようなものであ
ることがしばしばである。この理由から、シフト
反応は二段階でしばしば実施される。二酸化炭素から
成る触媒、例えば酸化鉄/クロミツ触媒を用いる
第一段階（高温シフト）と、ある形の不活性床
第二段階、銅含有触媒を用いる第二段階（低温シフト）とである。

使用にあつては、高温シフト触媒中の二酸化炭素は、触媒が炭化水素を形成するサイトサイナー・ト

アルカリ金属化合物あるいはアルカリ土類金属化合物で以て含浸されかつその化合物を酸化物へ分解するよう加熱された耐火性担体物質から成る、ことを特徴とするシフト方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は炭素質供給原料から、水素、特に水素含有ガスを製造することに関するものである。

この種の方法はよく知られており、炭化水素装填原料例えば天然ガスあるいは炭化水素誘導体例えばメタノールのメタノール/リホーミソグ、あるいは炭化水素または炭化水素誘導体装填原料あるいは石炭のような固体の炭素質装填原料の、炭素含有ガス例えば実質上純粋の炭素、空気、炭素還元型ガスまたは炭素欠乏空気を使用する部分酸化、を含んでいる。このようなガス発生方法は水素、一酸化炭素、およびメタノールと通常はまたいくらかの二酸化炭素を含む比較的高温、通常は700℃を越えるガスを生成する。このガスを通常はいくらかのメタノールを反応剤中に存在する不活性ガス例えば窒素と一緒に含むものである。

メタノール反応を触媒する傾向のある状態へ還元されるかもしれない。そのような状態への酸化鉄の還元は従つて避けることが望ましい。慣用の酸化鉄/クロミツ触媒と慣用の高温シフト出口温度例えは約350-500℃の範囲にある温度を用いる高温シフトについて、シフト取込ガス組成が約4パーセント（絶対）を越える変数Zをもつとき、

$$Z = [CO]^2 \cdot [H_2] / ([CO_2] \cdot [H_2O])$$

に上つて与えられ、 $[CO]$ 、 $[H_2]$ 、 $[CO_2]$ 、および $[H_2O]$ がそれぞれシフト取込ガス中の一酸化炭素、水素、二酸化炭素、およびメタノールの分圧（絶対パーセント）を表わす}炭化水素形成の危険性があつて、ということをお我々は発見したのである。

ガス化段階は通常は5から50パーセント（絶対）、特に10から40パーセント（絶対）の範囲にある圧力で運転される。ガス化段階が行なわれる温度は通常は700から1200℃、特に750から1100℃の範囲にある。

一般的には、メタノール対装填炭素比は一酸化炭素分圧およびZの値へ重大な効果をもたら、そして、炭化鉄触媒を用いるあとの高温シフト段階における炭化水素形成の危険を最小化するようZの値を約4パーセント（絶対値）以下に保つては、実質的に炭化鉄触媒を用いる（メタノール対炭素ガスのモル比が約0.5より大きいように）を含むガス混合物を用い

形成が問題を呈示する水準にある。これらの困難はシフト反応に先立つスチームの注入によつて克服できるが、これもまた経済的には望ましくない。シフト反応において転化される一酸化炭素のモル毎に/モルのスチームが必要となる。それゆえ、実質的割合の一酸化炭素の転化を行なうには、シフト段階へ供給されるガスは少くとも0.5、好ましくは少くとも1.0のスチーム対一酸化炭素モル比をもつべきである。

我々はこれらの困難を克服する方法を考案したのである。本発明においては、ガス流は酸化鉄触媒の場合に通常用いられる温度を著しくこえた温度においてシフト反応にかけられる。本明細書においては、このシフト反応を前述の慣行的高温シフト反応と区別するために超高温シフトと命名する。超高温シフト段階の提供は一酸化炭素のいくらかを反応させて二酸化炭素と水素を形成させ、それによつてガスの一酸化炭素含量を減らし二酸化炭素含量を増し、従つてその後の慣行的高温シフト反応にかけられるガスのZ値が4バール（絶

ること、および/または、ガス流中の一酸化炭素対二酸化炭素のモル比が約1.9以下へ限定されるようなガス化条件を用いること、が一般的には必要であつた。Zを約4バール以下に保つために必要とされるスチーム対乾燥ガス比および一酸化炭素対二酸化炭素のモル比についてのこれらの制限は、例えば操作圧力に応じて多少は変り得る。

ガス化工程がスチーム対乾燥ガス比を含む場合には、そのような問題を避ける十分過剰のスチームで以て操作することが可能である。しかし、そのような過剰水素の発生はエネルギー効率があるく、経済的観点からは、低いスチーム対炭素の比においてスチーム対乾燥ガス比を運搬して、シフト段階へ供給される改質ガス流が比較的低い、特に0.5以下のスチーム対乾燥ガス比をもつようにすることが望ましい。実質的なスチーム対乾燥ガス比は、0.1をこえ一般的には0.2をこえるスチーム対乾燥ガス比をもつガス組成を与える。同様に、部分酸化工程の場合には、ガス流の一酸化炭素含有が一般的には、炭化水素

対)より十分に下にあるようになる。その上、シフト反応は発熱的でありかつ高温で運搬されるので、超高温シフト反応の使用は一層高度の熱を回復できる利点をもつている。

GB-A-2179366においては、炭質炭化水素原料をリホーミソグガスとしての二酸化炭素を任意成分のスチームと合わせて、交換器反応器中のスチームの中で一次リホーミソグにかけ、生成する一次改質ガス流をさらに余分の炭質原料、スチームおよび任意成分としての余分の二酸化炭素と一緒に二次リホーミソグにかけ、そして、二次改質ガス流を交換器反応器のスチーム側中に通して熱を一次リホーミソグ・スチームへ供給することが提唱されて来た。その文獻は、交換器リホーミソグのスチーム側はシフト反応を放熱する熱を充満することができ、従つていくらかのシフト反応がそのスチーム空間においておこるようになり、かつ、発熱的シフト反応に含まれる熱が一次リホーミソグ・スチームの加熱を増すようになるとを暗示している。しかし、提唱されている熱

形成問題をひきおこし得る。GB-A-1043563においては、一酸化炭素とスチームを含むガス流を、慣行的シフト反応へかける前に、450℃をこえ例えば470-520℃の温度において鉄/クロム触媒を使用するシフト反応にかけることが提唱された。その特定の実施例において、ガス流は900℃の温度から480℃へ冷却され、次に慣用シフト段階における触媒上での樹脂質化合物の沈着をさけるためシフト反応にかけられた。

GB-A-1540668においては、スチーム・アンミナ上で担持されたコックス、コバルト、ニッケルおよびコバリンの炭化物から成る特別な触媒を使つて、400-600℃でシフト反応を運

1.9をこえているのが好ましい。

本発明の超高温シフト反応において用い得る触媒はアルミニウムまたはアルミニウム酸カルシウムと

のような耐火性物質の担体の上の、白金、あるいは好ましくはパラジウムあるいはそれらの混合

物のような金属を含む。驚いたことには、パラジウムは良好なメタネーシヨソ触媒として知られて

いるけれども(例えば Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18巻、頁3、1979年、186-191ページを見よ)、本発明の工程に

おいてパラジウム触媒を使うときは、メタネーシヨソがほとんどおこらない。パラジウム族金属を

用いる慣用のメタネーシヨソ法は0.1より小さいメチーア対乾燥ガスモル比、または/より低い

メチーア対一酸化炭素モル比、およびはるかに低い温度を一般的に用いるので、少くとも超高温シフト

法において用いる温度においては、超高温シフト反応へ供給されるガスの中に存在するメチーア

の実質的量が触媒のメタネーシヨソ活性を阻害すると信じられる。

炭化物形へ分解することによつてくつてよい。代表的には、使用できるアルカリまたはアルカリ

土類金属化合物の量は担体の重量で10-20%である。前述のとおりのパラジウムのような金属

を含む触媒において良好な活性を示すことのほか、その種の金属を含まずかつその種のアルカリ

またはアルカリ土類金属化合物で以て含浸された担体を焼結した生成物から成る触媒が驚くべき

とにまた超高温シフト反応について特に約580℃をこえる温度において顕著な活性を示す。

上述のとおり、パラジウムまたは白金を含む触媒が用いられる条件下においてメタネーシヨソ活

性をほとんど示さないけれども、超高温シフト反応を低い空間速度(SV)、すなわち、超高温シフト触媒が占めるあたりのガスの取込口容積

(Nm³/時として表現)、において運転する場合いくらかのメタネーシヨソがおこるかもしれ

ない。金属特に銅族金属から選ばれる金属を含む。金属特に銅族金属から選ばれる金属を含む

物で含浸された担体から成る触媒はシフト反応に

ては、使用温度は556-566℃であり、メチーア対乾燥ガスモル比は2-4であつた。

そこで、本発明は水素含有ガス流の製造方法を

提供するものであり、その方法は、

a) 700℃をこえる温度において一つのガス流を形成し、該ガス流は水素、一酸化炭素、およびメチーアを含む、かつ、メチーア対乾燥ガスのモル比が0.5より小さいが、メチーア対一酸化炭素のモル比は少くとも0.5であ

り、

b) 上記ガス流を550から650℃の範囲内の温度へ冷却し、

c) 上記冷却ガス流を、そのような温度においてシフト反応を触媒するのに有効な無炭分触

媒上に通し、そして、好ましくは、

d) 生成するシフトガス流を500℃より低い温度へ冷却する、

ことから成る。

無炭分シフト触媒へ供給されるガス流は一酸化炭素対二酸化炭素のモル比が1.6をこえ、特に

炭素、水素およびメチーアを含む、かつ、メチーア対乾燥ガスモル比が0.5より小さいが、メチーア対一酸化炭素モル比が0.5をこえるガス混合物を、

耐火性物質上で担持されたパラジウムまたは白金から成る触媒の上に550から650℃の範囲に

ある取入口温度において通すシフト方法を提供す

る。

前述のパラジウムまたは白金触媒の代りとして、

前記のGB-A-1540668またはBP-A-147569に開示されている触媒(高表面のシリカまたはマグネシウム担体の上で担持された小

粒径の銅であつて500-600℃の温度に耐え

るといわれる)を使用できる。

驚いたことには、カリウムまたはナトリウムのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物

の水溶液で以て含浸し、続いて加熱して化合物を

特開平2-69301(6)

牀は我々の US-A-4810685 に記載のとおりマクロポア発泡体であつてよいベシとの無作為充填床の形、あるいは、固定床の形態例えばヘニカム構造あるいは前述のマクロポア発泡体の形であつてよい。そのような固定床形態の構造は以族たのべるとおりに本発明のいくつかの実施態様において有利である。

後述するとおり、冷却段階は、スチームを生ずるボイラー中の水、スチーム（過熱させるより）、および／またはガス発生段階において用いられる1個または1個以上のガス流、との熱交換によつて有利に実施し得る。

ガス化工程が部分酸化（この用語には、一次スチームリフォーマー混合物が原料含有ガス、例えばプロモニア合成ガスの製造において普通であるところの空気を使用して部分的に燃焼させられ、そして二次リフォーマー触媒上に通される二次スチームリフォーマーを含む）を含む場合には、ガス流は一般的には850℃をこえる温

個または1個より多くの段階での熱交換によつて
冷却される。

そのような方法の一つの具体化において、この組合せれば、現存フラスコがリホーミッド段階においてスチーマ対装填原料炭素のより低い比に於いて操作でき、従つてより効率的に操作できる。フラスコの質向上に特に適しているものであるが、超高温シフト段階にとつて必要とされる融媒は、好ましくは前述のとおりに固定床の形で、通常は慣用的高温シフト段階である次の段階へ改質ガスを冷却するのに用いる熱交換器の間の配管の中に挿入される。例えば、改質ガスが第一段階において水との熱交換によつて冷却されそれによつてスチーマを生成し、次に第二段階においてスチーマとの熱交換によつて冷却されて過熱スチーマを生成する場合に、超高温シフト段階がこれらの熱交換の間で実施されるならば、第二熱交換器へ供給されるガスは発熱的シフト反応の結果としてより熱く、従つてスチーマの過熱度を増すことができる。同様に、スチーマの発生および過熱の

ついでの高性を示すがメタネーション活性を示さず、それゆゑ、本發明において特に有用なものであり得る。従つて好ましい触媒は、

(a) パラジウム組入前後においてルカリまたはルカリ土類金属化合物で含浸され、加熱されてルカリまたはルカリ土類金属化合物を炭化物形態へ転化させし、耐火性相材上の白金および/またはパラジウム、および、

(b) アルカリまたはアルカリ土類金属化合物で浸されかつ加熱されてその化合物を酸化物形態へ分解された耐火性担体から成る無金属組成物。

0242

従つて、本説明はまたソフ方法を提供するも
のであり、その場合、一酸化炭素とスチムを含
むガス流は、550から650℃の範囲内の温度
に於いて、少くとも一つのアルカリまたはアルカ
リ土類金属化合物で以て含浸されかつ加熱されて
化合物を炭化物へ分解させた耐火性担体物質から

度にある。熱は通常はこのガス流から、ガス化炭
酸へ供給される反応熱、スチームを生ずる水、お
よび／または後者を過熱するためのスチーム、と
の熱交換によつて回収される。しばしば、慣用の
高温シフト段階に先立ち二段または二段以上の熱
交換段階が存在する。本発明の一つの形において
は、本発明の超高温シフト段階はその種の熱交換
の間に介して置かれるが、それは、シフト段階が
発熱的であるので、シフトガスが一般的にはそれ
への供給物よりも高温をもつてゐるからである。

このことはより高度な熱が回収されることを可能にする。例えば、ガス流はガス化段階への反応剤、および/またはスチームまたは水との熱交換による。例えば、ガス流はガス化段階への反応剤、および/またはスチームまたは水との熱交換による。例えば、ガス流はガス化段階への反応剤、および/またはスチームまたは水との熱交換による。

段階を逆にさせ、従つて、改質ガスをまずスチー
ム通熱によつて冷却させ、次に、超高温シフト反
応後において、熱をスチーミング発生によつて回収す
るようになつて、二酸化炭素を回収することである。
その二つのボイラー段階の間で用いることである。
本発明のもう一つの形においては、超高温シフト
段階がリホーミングと一緒で、自熱的リホーミ
ングで行なわれる。例えば、装填供給原料とスチ
ームが一次スチーミング触媒を含む圧
力反応槽の内部に配置されたチューブの取入端へ
供給される。チューブの他端、取出口端、は反応槽
のシーム空間と連通している。酸素含有ガス、例
えば空気、をチューブ取出口端に隣接するシーム空
間中へ導入し、一次改質ガスを部分燃焼させ、チ
ューブの外周の周りに配置した二次スチーミング
触媒がガスはこの二次リホーミング触媒床中を流
過し、それによつて平衡に向つてゆき、そして次
に、チューブを取かてむ不活性充填物を通過する

間する導入流量がアノモニア合成にとつて必要
とされる量に一番近い、というもう一つの利点を

もつている。

本実施形態においては、超高温シフト床の下流
でチューブの周りに慣用高温シフト触媒床を設け
ることも可能である。

もう一つの実施形態においては、二重管リホー
ミングが用いられる。二重管リホーミングにおいて、

リホーミングは一次スチーミング触媒を
各々が含む多数の環状帯域の中で実施される。各
環状帯域は一端（取出口）において閉じられた外側
チューブと、この外側チューブ内に配置された内
側チューブとの間の空間によつて形成される。内
側チューブは外側チューブの閉鎖端における閉鎖
外側チューブの内側の環状帯域と連通している。
内側チューブおよび外側チューブの集成体は反応
槽の中に配置され、外側チューブの外表面を流
過して流れる熱ガスを流によつて加熱される。装填供
給原料／スチームの混合物は各外側チューブの間
放端へ供給され、環状触媒充填物を通過し、一次

ことができる。
本発明の超高温シフト段階は、図1に示す
は1段より多くのシフト、例えば、350-500
での範囲にある取出口温度における高温シフト、

US-A-4721611に記載されている。

超高温シフト段階へかけられるガス組成は変数

Zが約4バール（絶対）をこえるような組成であ

ることが必要でないとは当然である。しかし、

本発明はそのような場合において有用性をもつ。

超高温シフト段階においては、用いられる触媒

は、超高温シフト反応に用いられる温度において

逆リホーミソジ反応のいくらかの活性をもつかも

しないことが可能であり、これは望ましくない

ことであり、かつ逆リホーミソジの程度は、例え

ば約5000から20000h⁻¹の範囲にある

高い空間速度を用いることによつて最小化できる。

本発明の一つの実施態様を付属図面を参照する

ことによつて例証するが、図は自然リホーミー

図に於いて、圧力反応槽10にはその下端にお

いて天然ガスとメチールの混合物のための取入口

12と生成ガス用の取出口14とが設けられてい

る。反応槽10中で管板16から上向きにのび上

つて、一次メチールリホーミソジ触媒を含む複数

次いで、冷却後、例えば200-280℃の範

囲にある取出口温度における低温シフトを行なつ

てよい。前述のとおり、本発明の超高温シフト段

階は変数Zが約4バール（絶対）をこえるような

組成の供給ガスが酸化鉄を含む触媒を用いる慣用

高温シフトにかけられるときに出会うかもしれない

い炭化水素形成問題を回避する。超高温シフト段

階であるために、Zの値は、超高温シフト段階に

続いて慣用の高温シフト段階を行ない得るよう、

4バール（絶対）より十分に低い値へ下げられ

るかもしれない。しかし、慣用の高温シフト段階

を省き得るよう十分なシフト化を超高温シフト段

階において行うことが可能であり、従つて、超高

温シフト段階はその次に低温シフト段階を行なつ

てもよい。この場合には、後者は、シフト反応を

受けるガスが圧力下の水のような冷却剤と熱交換

状態にある熱交換反応器の中で行なわれるのが好

ましい。このようにして、低温シフト段階は本質

上尋常的方式で行うことができる。このタイプの

低温シフト反応はUS-A-4695422および

の一次リホーミーメチール18が配置されている。

これらのメチール18は反応槽上端へのび、そ

で、反応槽10内のシエル空間と連通している。

メチール18の上端に隣接してメチール18の周

りに置かれた二次リホーミソジ触媒の床20が配

置され、この床へ空気が取入口24から反応槽中

をのび上つてくるメチール22を経て供給される。

二次リホーミソジ触媒床の下でかつメチール

18の周りに配置されて、順次に、不活性充満物

質床26、超高温シフト触媒床28および慣用的

高温シフト触媒床30がある。

表1に於いて、上記の装置と、取入口12への

装填供給原料としての温度が300℃で圧力が

38バール（絶対）のメチール/メチール、および、

空気取入口24への供給物としての温度が400

℃で圧力が35バール（絶対）である空気、とを

使用する本発明の方法の一つの例について計算し

たガス組成と温度が示されている。400℃でか

からの生成物は乾燥基準で約2.8容積多の一酸化

空気流速は約7.4だけ上げて5.1℃の同じ最小風速、すなわち「ビッチ」を与える必要があることが計算された。

この計算例においては、用いられる空気量は、アノモニ合成に必要とされる以上の過剰の空気が導入されるような量であることが計算され、従って生成物1.4ガス量は、すなわち高温シフト段階において、水素「当量」(すなわち水素と、そのほか、一酸化炭素であり、その大部分は以後の低温シフト法において水素へ酸化される)対空素のモル比が約2である。アノモニ合成の段階において、例えばUS-A-4695442に記載されるときの圧カスインゴ収法に於いて、除かれる必要がある。もし上述のとおり、高温シフト触媒を不活性充填物によって置換え、従って余分に7.4の空気を供給すべきである場合は、追加空素圧縮に追加電力を必要とするだけでなく、生成物ガスの水素「当量」対空素のモル比がより低く、例えば約1.9であり、そして、強

表1から、「超高温」シフトに先立つて、ガス流(すなわち、チューブ外側の水準Bにおけるガス)は、約6.4バール(絶対)の圧力をもち、そしてそれゆえ、そのガスを組成を変え、となしに慣用的高温シフトにかける場合に炭化水素形成がおこりやすいようなものであることが見られる。表2においては、管(18)壁を横断する温度差(T_{diff})を各種水準について見据っている。

表1から、シエム鋼とチューブ鋼との間の、最小温度差、すなわち「危機」(5.1℃)が床2.8の取入端2.8においておこることが見られる。同量の水素を生成するためには、もし床2.8が超高温シフト触媒の代りに不活性物質であるならば、

床の過剰、すなわち、あとに除かれるべき量、が約6.14モル/時へ増加し、約2.0の増加である。

内径2.54mmの反応器を用いる次の実験においてシフトを高温において行ない得ることを例証するために、低いアノモニ対乾燥ガス比をもつガスを予熱器部分において250℃の温度へ予熱し、次に30バール(絶対)において、600℃の温度で保った触媒床の中に各種のガス流速を通した。一酸化炭素濃度を取入口および取出口において検査した。実験的制約のために、触媒は予熱器部分中にひろがる乾燥アノモニシフトの床の上で反応途中に担持させた。日試験も触媒を乾燥アノモニシフトによって置換え、かつ、反応器を空にして、すなわちアノモニまたは触媒を含まずに実施した。実験は二つの異なる触媒で以て実施した。一組の実験においては、触媒(触媒A)はパラジウムの実験に於いては、触媒(触媒B)はパラジウムで以て含浸された乾燥アノモニ乾燥ガスとシエム鋼から成る直径3.2mmで長さが3.2mmの円筒形レベルの約1.0mmであった。パラジウム

表 1

ガス流速 (kgモル/時)									
生成物	チューブ18外側			空気	チューブ18内側			原料	
	A	B	C		C	B	A	12	300
CH ₄	15	15	15	24	541	851	950	1000	
CO	154	299	651		186	11	1		
CO ₂	832	687	335	1	273	138	49		
H ₂ O	1771	1916	2268	10	2017	2464	2651	2750	
H ₂	2959	2814	2462		1651	584	199		
N ₂	1544	1544	1544	1544					
O ₂				414					
Ar	19	19	19	19					
温度(℃)	400	525	625	400	754	573	465		

表 2

シエム鋼の床の位置	T _{diff} (℃)
水準C 第二リホーミソ触媒床2.0取出口	24.6
水準B 超高温シフト床2.8取入口	5.1
水準A 超高温シフト床2.8取出口	6.0
生成物14 超高温シフト床3.0取出口	10.0

表1から、「超高温」シフトに先立つて、ガス流(すなわち、チューブ外側の水準Bにおけるガス)は、約6.4バール(絶対)の圧力をもち、そしてそれゆえ、そのガスを組成を変え、となしに慣用的高温シフトにかける場合に炭化水素形成がおこりやすいようなものであることが見られる。表2においては、管(18)壁を横断する温度差(T_{diff})を各種水準について見据っている。

特開平2-69301(9)

表 3

燃 料	流 速 (l/h)	SV (h ⁻¹)	CO _{in} (%)	CO _{out} (%)	CO _{conv} (%)	Z _{out} (絶対)
7c L	2000	—	13.7	12.8	6	10.3
7cミナチツツ A (ベリツト)	2000	—	13.3	12.0	9	8.3
B (ハニカム)	2000	20000	13.2	10.3	20	5.5
7cミナチツツ A (ベリツト)	1000	—	13.5	11.2	15	7.0
B (ハニカム)	1000	10000	13.2	8.1	36	3.2
7cミナチツツ A (ベリツト)	1000	13000	13.3	8.4	34	3.4
7cミナチツツ A (ベリツト)	500	—	13.7	11.3	16	7.2
B (ハニカム)	500	5000	13.2	7.6	39	2.8
7cミナチツツ A (ベリツト)	500	6500	13.2	7.4	41	2.6

表3から、反応器自体（これはニッケルメー
ン製であった）がいくらかのソフト活性を見せ、
これが7cミナチツツによつて増大せしめられる
ことが見られる。しかし、反応器自身によつて与
えられるソフト化量は、単独であろうと7cミナ
チツツと一緒にと、取出口ガスを炭化水素
形成の危険性なしに慣用の高温ソフトにかけ得る
水準にまでZ値を下げるには不十分である。表3
からはまた、ベリツトおよびハニカムの両触媒が
実質的程度のソフト化を与えること、および、空
間速度があまり高すぎないならば、4バー（絶
対）以下のZ値をもつガスを導くことができる
ということ、が見られる。1000および2000
l/時の流速で実施した実験においてはメタンは
全く観察されず、一方、500 l/時の流速にお
いては、ベリツト触媒Aおよびハニカム触媒Bを
用いて生成されたソフト化ガスはそれぞれ0.15
および0.25モルのメタン（乾燥基準容積）を含
み、用いられた空間速度において、逆リホーミ
ングの量がきわめて小さいことを示している。これ

の量は担体の重量で0.03%であつた。もう一組
の実験においては、触媒（触媒B）は、約2mmの
横方向で正三角の側面の形にある断面をもつ138
個の貫通路をもつ、各々が長さ25.4mmで直径が
50.8mmの3段螺旋7cミナチツツの螺旋対螺旋
体から成つている。このハニカム触媒は従つて約
77mlの容積をもつ。ハニカムの使用に先立ち、
それはクオツシュコートをもつていなかったが、
硝酸パラジウム溶液中に浸漬され、500℃で焼
成された。
実験においては、使用ガスは1容積部のメチー
ンと、約19容積部の酸化炭素（その中の約70
容積%は一酸化炭素であつた）とそれに対応して
約81%の水素および窒素混合物（2容積部の水
素対1容積部の窒素）とを含むガスの3容積部と
の混合物であつた。使用圧力（30バー（絶対））
において、これは約11.3バー（絶対）のZ値
をもつている。
結果を表3に示すが、そこでは一酸化炭素含量
は乾燥ガス容積基準で見積られてゐる。一酸化炭

素の転化見掛量は
$$\%CO_{conv} = 100 X / CO_{in}$$

によつて与えられ、ここに、
$$X = 100 (CO_{in} - CO_{out}) / (100 + CO_{out})$$

であり、CO_{in}およびCO_{out}はそれぞれ、%で
表現した取入口および取出口の一酸化炭素の実測
乾燥ガス濃度である。取出口Z値もまた見積られ
ており、取出口ガスの全分析に基づくものではな
く、取入口および取出口の測定一酸化炭素から誘
導されておき、取入口ガスが炭素化合物の19容
積%（乾燥基準を含む）を仮定しておき、従つ
て大約の値で、るにすぎない。

特開平2-69301 (11)

D 約20重量%の炭酸カリウムで含浸した焼成したアルミニウム酸カリンセメント担体。
E 約18重量%の炭酸ナトリウムで含浸し焼成したアルミニウム酸カリンセメント担体。
F 硝酸バリウムで含浸し焼成したアルミニウム酸カリンセメント担体。
G 焼成アルミニウム酸カリンセメント担体。
H 約12%の炭酸ナトリウムで含浸し焼成したアルミニウム担体。
取出口の一酸化炭素および二酸化炭素の含量から、二酸化炭素の酸化パーセント
 $CO_{2\text{conv}} = 100 \times CO_{\text{out}} / (CO_{2\text{out}} + CO_{\text{out}})$
としてまた取出口水素含量
 $H_{2\text{out}} = 100 - (CO_{2\text{out}} + CO_{\text{out}})$
とを計算することが可能であり、そして、シフト反応において生成されるスチーマ量は二酸化炭素生成量に等しいので、取入口ガスが3のスチーマ対二酸化炭素モル比をもつと仮定すると、取出口スチーマ量は

温度 (°C)	触媒	CO ₂ out (%)	CO ₂ out (%)	CO ₂ conv (%)	近似度 (°C)
500	A	13.0	1.2	8	160
500	C	11.7	1.0	8	180
500	D	12.6	0.2	2	280
500	E	13.1	0.7	5	200
500	F	13.0	0.2	2	280
500	G	12.6	0.1	1	>300
500	H	13.4	1.0	7	160
550	A	12.0	2.4	17	120
550	C	9.2	3.8	29	60
550	D	12.5	1.0	7	220
550	E	13.4	0.9	6	220
650	F*	—	—	—	—
550	G	12.6	0.3	2	>300
550	H	10.3	4.0	28	40
600	A	9.5	5.5	37	20
600	C	7.3	5.4	43	20
600	D	10.1	3.6	26	100

表 4

らのメタン含量は1000℃をこえるリホーミン平衡温度に相当する。600℃における逆リホーミン平衡に達した場合には、メタンのメタン含量は乾燥ガス基準の容積で約20%である。

高温におけるシフト反応用の各種触媒物質の活性をたしかめるも一つの系列の実験においては、3から5mmの範囲の寸法の触媒片の床の中に5000h⁻¹の空間速度で各種の温度において、大気圧にあるガスを通すことにより、逆シフト反応を行なわせた。使用ガスは水素(約60容積%)、二酸化炭素(約10容積%)、およびスチーマ(約30容積%)の混合物であった。二酸化炭素と一酸化炭素の含量(乾燥ガス基準の容積で)を記録した。

使用触媒は次のとおりであった：

A 前述実験で使ったおりの触媒A、すなわち、焼成アルミニウム酸カリンセメント担体上のバリウム。
C 15重量%の炭酸カリウムで含浸し焼成した触媒A。

$H_{2O\text{out}} = 3 \times (CO_{2\text{out}} + CO_{\text{out}}) + CO_{\text{out}}$
である。それゆえ、変数Kを計算することができ、そして、
 $K = H_{2O\text{out}} \times CO_{2\text{out}} / (H_{2O\text{out}} \times CO_{\text{out}})$
が用いられている英(例えばソイツノ編集の" Catalyst Handbook " 第2版、1989年、543-548ページにおける付録7にある)から、平衡温度T₀を見出すことができ、この変数Kがこれに相当する。平衡への近似はT₀を実験に用いた温度から差引くことによりつて精めることができる。結果を表4に示す。計算の性質から、この近似はやつと20℃まで見られる。

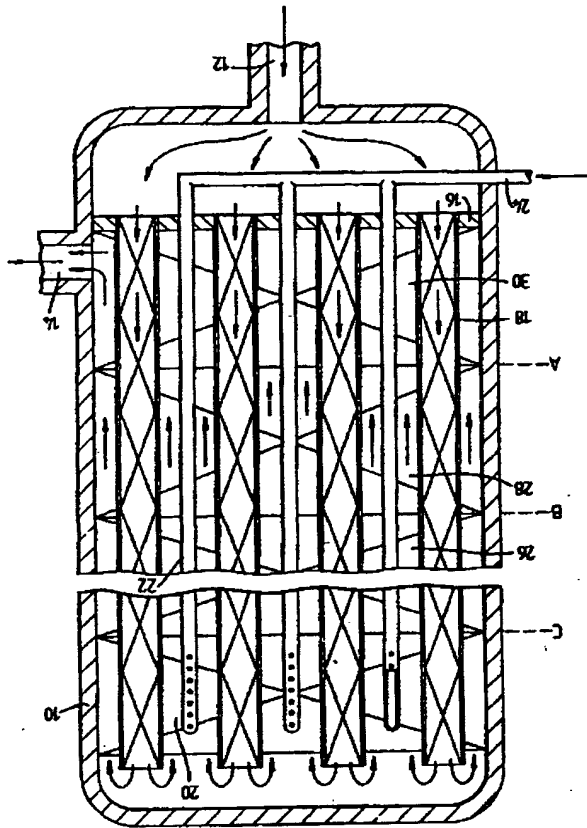
触媒C、D、E、FおよびH、はより高い温度において顕著な活性をもつことが見られる。パラジウム含有触媒AおよびCは550℃以下ではほとんど活性をもたない。これらの実験は逆シフト反応のためのものであつたけれども、それらは前向きシフト反応について類似活性能を示すことが予想される。

取出口ガスを流中にメタンは全く検出されなかつたが、もし触媒がメタネーション活性を示すとすれば、計算される平衡メタン含量が650、600、550および500℃についてそれぞれ乾燥基準容積で約1.3、8および14%であるので、著しい量のメタンが予想されるであらう。

4. [図面の簡単な説明]

添付図は、本発明方法を実施するための自熱リホータの一例の概略縦断面図である。

10：圧力反応槽 12：取入口 14：取出口 18：一次リホータ-チューブ 20：二次リホータ-チューブ 28：超高温シフト触媒床



30：慣用高温シフト触媒床

代理人 井理士 湯浅 泰三 (外4名)

* この温度においては試験しなかつた。

表4から、触媒G、すなわち、アルミニウム酸カルシウム単独は触媒活性をほとんどもたず、活性能が存在するとしても恐らくは反応器壁の材料（ステンレス鋼）から生ずる活性能を要わしているとが見られる。しかし、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物で含浸した触媒、すなわち、

温度 (℃)	触媒	CO ₂ out (%)	CO ₂ out (%)	CO ₂ conv (%)	近似値 (℃)
600	E	10.9	3.6	2.5	120
600	F	11.2	2.8	2.0	160
600	G	11.5	1.4	1.1	240
600	H	9.4	4.7	3.3	60
650	A	8.6	6.5	4.3	20
650	C	6.3	7.2	5.3	<20
650	D*	—	—	—	—
650	E	8.0	6.8	4.6	<20
650	F*	—	—	—	—
650	G	10.8	2.4	1.8	220
650	H	8.4	7.0	4.5	<20